

Me

0420 06-12-01

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of

TACHIWAMA

Serial No. 09/863,263

Filed: May 24, 2001

For: OPTICAL GLASS AND PROCESS FOR THE
PRODUCTION OF OPTICAL PRODUCTS



2

Atty. Ref.: 330-237

Group:

Examiner:

* * * * *

June 26, 2001

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Sir:

It is respectfully requested that this application be given the benefit of the foreign filing date under the provisions of 35 U.S.C. §119 of the following, a certified copy of which is submitted herewith:

Application No.

Country of Origin

Filed

2000-163049

JAPAN

31 May 2000

Respectfully submitted,

NIXON & VANDERHYE P.C.

By: _____

Arthur R. Crawford

Reg. No. 25,327

ARC:pfc
1100 North Glebe Road, 8th Floor
Arlington, VA 22201-4714
Telephone: (703) 816-4000
Facsimile: (703) 816-4100



(Translation)

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this office.

Date of Application: 31 May 2000

Application Number: 2000-163049

Applicant(s): HOYA CORPORATION

31 May 2001

Kozo Oikawa
Commissioner,
Patent Office (sealed)

Issuance No. 2001-3049355

2

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 5月31日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-163049

出 願 人

Applicant(s):

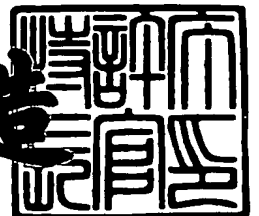
ホーヤ株式会社



2001年 5月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3049355

【書類名】 特許願

【整理番号】 NP-1711

【提出日】 平成12年 5月31日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C03C 43/00

【発明の名称】 光学ガラスおよび光学製品の製造方法

【請求項の数】 14

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

 【氏名】 立和名 一雄

【特許出願人】

 【識別番号】 000113263

 【氏名又は名称】 ホーヤ株式会社

 【代表者】 山中 衛

【代理人】

 【識別番号】 100080850

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中村 静男

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 006976

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9717248

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光学ガラスおよび光学製品の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 屈折率 n_d が1.875以上で、アッベ数 v_d が39.5以上であり、ガラス転移点 T_g が700℃以下であることを特徴とする光学ガラス。

【請求項2】 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 および Yb_2O_3 の中から選ばれる少なくとも1種と、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 および Nb_2O_5 の中から選ばれる少なくとも1種を含むホウケイ酸ガラスであって、 SiO_2 と B_2O_3 との合計含有量に対し、 La_2O_3 と Gd_2O_3 と Y_2O_3 と Yb_2O_3 との合計含有量の割合（重量比）が2～4であり、かつ ZrO_2 と Ta_2O_5 と Nb_2O_5 との合計含有量の割合（重量比）が1～2であることを特徴とする光学ガラス。

【請求項3】 ZnO を含み、 SiO_2 と B_2O_3 との合計含有量に対する ZnO 含有量の割合（重量比）が0を超え2以下である請求項2に記載の光学ガラス。

【請求項4】 SiO_2 と B_2O_3 との合計含有量に対し、 La_2O_3 と Gd_2O_3 と Y_2O_3 と Yb_2O_3 との合計含有量の割合（重量比）が2～4であり、かつ ZrO_2 と Ta_2O_5 と Nb_2O_5 との合計含有量の割合（重量比）が1～2であり、 ZnO の割合（重量比）が0.1～0.5である請求項3に記載の光学ガラス。

【請求項5】 ガラス組成が、重量%で、 SiO_2 3～10%、 B_2O_3 7～15%、 ZnO 0～15%、 La_2O_3 30～60%、 ZrO_2 2～8%および Ta_2O_5 13～19%を含み、かつ SiO_2 と B_2O_3 と GeO_2 の合計含有量が14～20%、 B_2O_3 と ZnO の合計含有量が9%以上および La_2O_3 と Gd_2O_3 と Y_2O_3 と Yb_2O_3 の合計含有量が50～60%であって、上記各成分の合計含有量が95%を超える請求項1ないし4のいずれか1項に記載の光学ガラス。

【請求項6】 Li_2O 0～1重量%を含む請求項5に記載の光学ガラス。

【請求項7】 Nb_2O_5 0～3重量%を含む請求項5または6に記載の光学ガラス。

【請求項 8】 重量%で、 B_2O_3 9～12%および ZnO 1～7%を含み、かつ B_2O_3 と ZnO の合計含有量が12%以上である請求項5、6または7に記載の光学ガラス。

【請求項 9】 重量%で、 SiO_2 6～9%、 B_2O_3 9～12%および GeO_2 0～5%を含み、かつ SiO_2 と B_2O_3 と GeO_2 の合計含有量が16～19%である請求項5ないし8のいずれか1項に記載の光学ガラス。

【請求項 10】 ガラス組成が、重量%で、 SiO_2 3～10%、 B_2O_3 7～15%、 La_2O_3 30～60%、 ZrO_2 2～8%および Ta_2O_5 13～19%を含み、かつ SiO_2 と B_2O_3 の合計含有量が14～20%であって、上記各成分の合計含有量が95%以上であることを特徴とする光学ガラス。

【請求項 11】 La_2O_3 の一部が Gd_2O_3 および/または Y_2O_3 で置換され、 Gd_2O_3 の含有量が0～30重量%および Y_2O_3 の含有量が0～10重量%であり、ガラス転移点 T_g が700℃以下である請求項10に記載の光学ガラス。

【請求項 12】 ZnO 0～15重量%を含み、かつ ZnO と B_2O_3 との合計含有量が9重量%以上である請求項10または11に記載の光学ガラス。

【請求項 13】 La_2O_3 の一部が Gd_2O_3 および/または Y_2O_3 で置換され、 Gd_2O_3 の含有量が0～30重量%、 Y_2O_3 の含有量が0～10重量%、 ZnO の含有量が0～15重量%、 Nb_2O_5 の含有量が0～3重量%および Li_2O の含有量が0～1重量%であり、ガラス転移点 T_g が700℃以下である請求項10、11または12に記載の光学ガラス。

【請求項 14】 (A) 請求項1ないし13のいずれか1項に記載の光学ガラスを溶解する工程、

(B) 上記(A)工程で溶解したガラスまたは該溶解したガラスを予備成形してなるガラスプリフォームを再加熱軟化したガラスをプレス成形する工程、および

(C) 上記(B)工程で成形したガラスをガラス転移点近傍の温度でアニール処理する工程、

を含むことを特徴とする光学製品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は光学ガラスに関し、さらに詳しくは、高屈折率で低分散の光学特性を有すると共に、ガラス転移点が低く、熱処理炉の長期安定稼動が可能な光学ガラスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、高屈折率で、かつ低分散の光学特性を有する光学ガラスは、例えば特開昭54-90218号公報や特公昭54-6042号公報に示されているように、高屈折率、低分散特性をもたらすために、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 などが多量に含有され、 B_2O_3 や SiO_2 などのガラス網目形成成分が少ないために、極めて結晶化傾向が強いものになっていた。安定生産できるガラスの組成範囲は限られており、したがって、市販されている高屈折率、低分散の光学ガラスのガラス転移点 T_g は720℃を超えていた。表1に、光学ガラスメーカーのカタログに記載されている高屈折率、低分散の光学ガラスの特性を示す。

【0003】

【表1】

表1

	屈折率 [nd]	アッベ数 [vd]	ガラス転移点 [Tg] (℃)
A	1.88300	40.8	730
B	1.88067	41.01	758
C	1.88300	40.8	738

【0004】

このように、従来の高屈折率、低分散の光学ガラスは、ガラス転移点 T_g に代表されるように粘性流動の温度が極めて高く、例えばアニール処理には 710°C 以上の高温を必要としていた。一般に、ガラスのアニール処理に用いる炉は、ステンレス鋼板を使用したものが多く、この材料の変形温度は 700°C 近傍にあることから、アニール処理を 710°C を上回る温度で行った場合、該ステンレス鋼板が変形し、長期的な稼動が困難となるという問題が生じる。

また、再加熱プレスによるレンズ素材などの製造においても非常に高温を必要とし、熱処理炉の早期劣化をもたらし、安定生産に支障をきたしていた。

一方、ガラス転移点 T_g が 700°C 以下のガラスの場合、設備稼動に特別の負荷を与えることなく、安定して製造し得る実績がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情のもとで、高屈折率で低分散の光学特性を有すると共に、ガラス転移点が低く、熱処理炉の長期安定稼動が可能な光学ガラス、およびそれを用いた光学製品の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記の好ましい特性を有する光学ガラスを開発すべく、ガラスを構成する各成分組成の光学的特性、熱的特性および耐失透性などに与える影響について鋭意研究を重ねた結果、 SiO_2 と B_2O_3 との合計含有量に対し、 La_2O_3 と Gd_2O_3 と Y_2O_3 と Yb_2O_3 との合計含有量の割合および ZrO_2 と Ta_2O_5 と Nb_2O_5 との合計含有量の割合を特定範囲に制御することにより、高屈折率で低分散の光学特性を有し、しかもガラス転移点が 700°C 以下である光学ガラスが得られること、そして、この光学ガラスを用い、特定の工程を施すことにより、所望の光学製品が効率よく得られることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち、本発明は、

(1) 屈折率 n_d が 1.875 以上で、アッペ数 v_d が 39.5 以上であり、かつ

ガラス転移点 T_g が 700°C 以下であることを特徴とする光学ガラス（以下、本発明の光学ガラス I と称する。）

（2） La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 および Yb_2O_3 の中から選ばれる少なくとも 1 種と、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 および Nb_2O_5 の中から選ばれる少なくとも 1 種を含むホウケイ酸ガラスであって、 SiO_2 と B_2O_3 との合計含有量に対し、 La_2O_3 と Gd_2O_3 と Y_2O_3 と Yb_2O_3 との合計含有量の割合（重量比）が 2～4 であり、かつ ZrO_2 と Ta_2O_5 と Nb_2O_5 との合計含有量の割合（重量比）が 1～2 であることを特徴とする光学ガラス（以下、本発明の光学ガラス II と称する。）

（3）ガラス組成が、重量％で、 SiO_2 3～10％、 B_2O_3 7～15％、 La_2O_3 30～60％、 ZrO_2 2～8％および Ta_2O_5 13～19％を含み、かつ SiO_2 と B_2O_3 の合計含有量が 14～20％であって、上記各成分の合計含有量が 95％以上であることを特徴とする光学ガラス（以下、本発明の光学ガラス III と称する。）

【0008】

（4）（A）上記光学ガラス I、II または III を溶解する工程、

（B）上記（A）工程で溶解したガラスまたは該溶解したガラスを予備成形してなるガラスプリフォームを再加熱軟化したガラスをプレス成形する工程、および

（C）上記（B）工程で成形したガラスをガラス転移点近傍の温度でアニール処理する工程、

を含むことを特徴とする光学製品の製造方法、
を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明の光学ガラスは 3 つの態様があり、光学ガラス I は、屈折率 n_d が 1.875 以上、アッペ数 v_d が 39.5 以上、ガラス転移点が 700°C 以下の高屈折率低分散で、かつ低ガラス転移点の特性を有する光学ガラスである。

【0010】

光学ガラスIIは、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 および Yb_2O_3 の中から選ばれる少なくとも1種と、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 および Nb_2O_5 の中から選ばれる少なくとも1種を含むホウケイ酸ガラスであって、 SiO_2 と B_2O_3 との合計含有量に対し、 La_2O_3 と Gd_2O_3 と Y_2O_3 と Yb_2O_3 との合計含有量の割合（重量比）が2～4であり、かつ ZrO_2 と Ta_2O_5 と Nb_2O_5 との合計含有量の割合（重量比）が1～2である光学ガラスである。

【0011】

一方、光学ガラスIIIは、ガラス組成が、重量%で、 SiO_2 3～10%、 B_2O_3 7～15%、 La_2O_3 30～60%、 ZrO_2 2～8%および Ta_2O_5 13～19%を含み、かつ SiO_2 と B_2O_3 の合計含有量が14～20%であって、上記各成分の合計含有量が95%以上である光学ガラスである。

【0012】

該光学ガラスIIにおいて、 SiO_2 と B_2O_3 との合計含有量に対し、 La_2O_3 と Gd_2O_3 と Y_2O_3 と Yb_2O_3 との合計含有量の割合（ $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3$ ）／（ $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ ）が、重量比で2より低いと、本発明の目的である高屈折率および高アッペ数が低くなり、 La_2O_3 や Gd_2O_3 、 Y_2O_3 に比べて分散を高める ZnO の含有量が制限され、その結果量産可能なガラス転移点を有する光学ガラスが得られないし、逆に4を超えると耐失透性が不十分になり、安定に量産可能な光学ガラスが得られない。したがって、 SiO_2 と B_2O_3 との合計含有量に対し、 La_2O_3 と Gd_2O_3 と Y_2O_3 と Yb_2O_3 との合計含有量の割合は、重量比で2～4の範囲に限定され、好ましくは3～4、より好ましくは3.1～3.7の範囲である。

【0013】

一方、 SiO_2 と B_2O_3 との合計含有量に対し、 ZrO_2 と Ta_2O_5 と Nb_2O_5 との合計含有量の割合（ $\text{ZrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ ）／（ $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ ）が、重量比で1より低いと、本発明の目的とする高屈折率を有すると共に、量産可能な安定性を有する光学ガラスが得られないし、逆に2を超えると、アッペ数 ν_d が小さくなり、本発明の目的とする低分散の光学ガラスが得られない。したがって、 SiO_2 と B_2O_3 との合計含有量に対し、 ZrO_2 と Ta_2O_5 と Nb_2O_5

との合計含有量の割合は、重量比で 1 ～ 2 の範囲に限定され、好ましくは 1. 1 ～ 1. 5、より好ましくは 1. 2 ～ 1. 4 の範囲である。

【 0 0 1 4 】

この光学ガラスIIにおいては、さらに ZnO を含んでいてもよく、SiO₂ と B₂O₃ との合計量に対する ZnO の含有割合 $\text{ZnO} / (\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3)$ は、重量比で 0 を超え 2 以下が好ましく、より好ましくは 0 を超えて 1 以下であり、特に好ましくは 0. 1 ～ 0. 5 である。 $\text{ZnO} / (\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3)$ の割合が上記範囲にあることにより、ガラスを高屈折率および低分散（屈折率の波長依存性が小さい）にすると共に、耐失透性の良化および粘性流動の温度を低下させることができる。

【 0 0 1 5 】

本発明の光学ガラスIおよびIIにおける好ましいガラス組成としては、重量% で、SiO₂ 3 ～ 10 %、B₂O₃ 7 ～ 15 %、GeO₂ 0 ～ 5 %、ZnO 0 ～ 15 %、La₂O₃ 30 ～ 60 %、Gd₂O₃ 0 ～ 30 %、Y₂O₃ 0 ～ 10 %、Yb₂O₃ 0 ～ 5 %、ZrO₂ 2 ～ 8 % および Ta₂O₅ 13 ～ 19 % を含み、かつ SiO₂ と B₂O₃ と GeO₂ の合計含有量が 14 ～ 20 %、B₂O₃ と ZnO の合計含有量が 9 % 以上および La₂O₃ と Gd₂O₃ と Y₂O₃ と Yb₂O₃ の合計含有量が 50 ～ 60 % であって、上記各成分の合計含有量が 95 % を超えるものを挙げることができる。

【 0 0 1 6 】

上記ガラス組成において、SiO₂ は耐失透性を維持するために必須のガラス網目形成成分であって、その含有量は 3 ～ 10 重量% の範囲が好ましい。この含有量が 3 重量% 未満では耐失透性が不十分となるし、10 重量% を超えると屈折率が低下し、本発明の目的とする高屈折率光学ガラスが得られにくい。耐失透性および屈折率を考慮すると、この SiO₂ のより好ましい含有量は 6 ～ 9 重量%、さらに好ましくは 6. 5 ～ 8. 5 重量% の範囲である。

【 0 0 1 7 】

B₂O₃ は網目形成酸化物として、あるいはガラスの熔融性、流動粘性の温度低下に効果的な成分であって、その含有量は 7 ～ 15 重量% の範囲が好ましい。こ

の含有量が7重量%未満ではガラスの溶融性や流動粘性の温度低下効果が十分に発揮されないし、15重量%を超えると屈折率が低下し、本発明の目的とする高屈折率光学ガラスが得られにくい。ガラスの溶融性や流動粘性の温度低下効果および屈折率を考慮すると、この B_2O_3 のより好ましい含有量は9～12重量%、さらに好ましくは9.5～11重量%の範囲である。

GeO_2 は上記 SiO_2 と同様の効果を有し、0～5重量%の範囲で含有させることができる。この含有量が5重量%を超えると耐失透性が低下しやすい。

【0018】

上記 SiO_2 と B_2O_3 と GeO_2 の合計含有量は14～20重量%の範囲が好ましい。この合計含有量が14重量%未満では結晶化傾向が強くなり安定に製造可能な光学ガラスが得られにくいし、20重量%を超えると屈折率が低下して本発明の目的とする高屈折率光学ガラスが得られにくい。結晶化傾向および屈折率を考慮すると、この SiO_2 と B_2O_3 と GeO_2 のより好ましい合計含有量は16～19重量%、さらに好ましくは16～18重量%の範囲である。

【0019】

ZnO はガラスを高屈折率および低分散（屈折率の波長依存性が小さい）にすると共に、耐失透性の良化および粘性流動の温度を低下させる効果を有する。したがって、特に B_2O_3 との量の調整を行い適宜添加する成分である。具体的には、 $(SiO_2 + B_2O_3) : ZnO : (La_2O_3 + Gd_2O_3 + Y_2O_3 + Yb_2O_3) : (Nb_2O_5 + ZrO_2 + Ta_2O_5)$ を調整することにより、 nd を1.875以上、 vd を39.5以上とし、かつ製造可能な耐失透性をもたせると共に、 B_2O_3 と ZnO の合計含有量を、好ましくは9重量%以上、より好ましくは12重量%以上にすることで、粘性流動の温度を低下（ T_g を700℃以下）することができる。この ZnO は0～15%の範囲で含有させるのが有利である。この含有量が15重量%を超える場合、目的の範囲の屈折率を得ようとする耐失透性が不十分になるおそれがあるし、逆に安定生産可能な耐失透性を維持しようとする屈折率が低下し、本発明の目的とする高屈折率の光学ガラスが得られにくい。より好ましい ZnO の含有量は1～7重量%の範囲、さらに好ましくは3～5重量%の範囲である。

【 0 0 2 0 】

La_2O_3 は高屈折率、低分散の光学ガラスを得るための必須の成分であって、その含有量は30～60重量%の範囲が好ましい。この含有量が30重量%未満では目的とする高屈折率、低分散の光学ガラスが得られにくいし、60重量%を超えると耐失透性が低下し、安定生産可能なガラスが得られにくい。より好ましい含有量は37～48重量%、さらに好ましくは40～45重量%の範囲である。

【 0 0 2 1 】

Gd_2O_3 は上記 La_2O_3 との置換により0～30重量%の範囲で含有させることができる。この含有量が30重量%を超えると耐失透性が低下し、安定生産可能なガラスが得られにくい。より好ましい含有量は0～18重量%、さらに好ましくは5～15重量%の範囲である。

【 0 0 2 2 】

Y_2O_3 および Yb_2O_3 もまた、上記 La_2O_3 との置換により、それぞれ0～10重量%および0～5重量%の範囲で含有させることができる。 Y_2O_3 の含有量が10重量%を超えたり、 Yb_2O_3 の含有量が5重量%を超えると耐失透性が低下し、安定生産可能なガラスが得られにくい。 Y_2O_3 のより好ましい含有量は0～6重量%、さらに好ましくは3～6重量%の範囲である。また、 Yb_2O_3 のより好ましい含有量は0～5重量%、さらに好ましくは0～2重量%の範囲である。

【 0 0 2 3 】

上記 La_2O_3 と Gd_2O_3 、 Y_2O_3 および Yb_2O_3 は、いずれも光学特性に対しては、類似する効果を有しており、これらの成分の合計含有量は50～60重量%の範囲にあるのが好ましい。この合計含有量が50重量%未満では本発明の目的とする高屈折率、低分散の光学ガラスが得られにくいし、60重量%を超えると耐失透性が低下して、安定に生産可能な光学ガラスが得られにくい。より好ましい合計含有量は51～58重量%、さらに好ましくは54～56重量%の範囲である。

【 0 0 2 4 】

ZrO_2 は高屈折率をもたらす成分であり、かつ少量の添加で耐失透性を改善する効果を有している。その含有量は2～8重量%の範囲が好ましい。この含有量が2重量%未満では高屈折率の光学ガラスが得られにくく、かつ耐失透性の改善効果が十分に発揮されないおそれがあるし、8重量%を超えると逆に耐失透性が低下し、ガラス転移点が高くなり、本発明の目的が達せられないおそれがある。より好ましい含有量は4～8重量%、さらに好ましくは4～6重量%の範囲である。

【 0 0 2 5 】

Ta_2O_5 は高屈折率をもたらす必須成分であり、その含有量は13～19重量%の範囲が好ましい。この含有量が13重量%未満では本発明の目的とする高屈折率の光学ガラスが得られにくいし、19重量%を超えると耐失透性が低下すると共に、透過吸収端の長波長側へのシフトが生じるおそれがある。より好ましい含有量は13～17重量%、さらに好ましくは14～17重量%の範囲である。

【 0 0 2 6 】

本発明の光学ガラスIおよびIIにおいては、前記各成分、すなわち、 SiO_2 、 B_2O_3 、 GeO_2 、 ZnO 、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 ZrO_2 および Ta_2O_5 の合計含有量は、95重量%を超えることが好ましい。この合計含有量が95重量%以下では、本発明の目的とする光学特性、粘性流動温度の低下および耐失透性のいずれをも満たす光学ガラスが得られにくい。より好ましい合計含有量は96重量%以上、さらに好ましくは98重量%以上である。

【 0 0 2 7 】

本発明の光学ガラスIおよびIIにおいて、前記各成分以外に、 Nb_2O_3 、 WO_3 、 Al_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Ga_2O_3 、 BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O および Sb_2O_3 を所望により含有させることができる。

【 0 0 2 8 】

Nb_2O_3 および WO_3 は少量の添加によって、耐失透性を良化させる成分であり、それぞれ0～3重量%の範囲で含有させることができる。 Nb_2O_3 の含有量が3重量%を超えたり、 WO_3 の含有量が3重量%を超えると、ガラスの短波長域の吸収が強まり、着色を生じる原因となる。 Nb_2O_3 のより好ましい含有量は

0～1.5重量%、さらに好ましくは0.5～1.5重量%の範囲である。また、 WO_3 のより好ましい含有量は0～2重量%、さらに好ましくは0～1重量%の範囲である。

【0029】

Bi_2O_3 は少量の添加でTgを低下させる効果を有する成分であり、0～3重量%の範囲で含有させることができる。この含有量が3重量%を超えると耐失透性の低下や着色を生じる原因となる。より好ましい含有量は0～2重量%、さらに好ましくは0～1重量%の範囲である。

【0030】

Al_2O_3 および Ga_2O_3 は少量の添加で耐失透性を改善する作用を有する場合があるが、同時に屈折率を低下させる作用を有している。したがって、それらの含有量は、それぞれ0～3重量%の範囲が好ましい。 Al_2O_3 のより好ましい含有量は0～2.5重量%、さらに好ましくは0～0.5重量%の範囲である。

【0031】

BaO 、 SrO 、 CaO および MgO は、ガラス原料として炭酸塩や硝酸塩を用いることにより脱泡を促進させる効果を有しているが、その合計含有量が3重量%を超えると耐失透性が低下して、安定生産可能な光学ガラスが得られにくい。したがって、 BaO と SrO と CaO と MgO の合計含有量は0～3重量%の範囲が好ましい。 BaO のより好ましい含有量は0～2重量%、さらに好ましくは0～1重量%の範囲である。また、 SrO のより好ましい含有量は0～2重量%、さらに好ましくは0～1重量%の範囲である。

【0032】

Na_2O 、 K_2O および Li_2O は、Tgの低下に効果を有し、特に Li_2O はその効果が極めて高い。しかしながら、これらの成分は耐失透性および屈折率を低下させる作用が大きいため、 Na_2O と K_2O と Li_2O の合計含有量は0～1重量%の範囲が好ましい。 Li_2O のより好ましい含有量は0～0.5重量%の範囲である。

【0033】

さらに、清澄剤である Sb_2O_3 を0～1重量%の範囲で含有させることができ

る。なお、この Sb_2O_3 は、他の清澄剤、例えば SnO_2 などと置き換えることもできる。 Sb_2O_3 のより好ましい含有量は0～0.5重量%の範囲である。

本発明はまた、ガラス組成が、重量%で、 SiO_2 3～10%、 B_2O_3 7～15%、 La_2O_3 30～60%、 ZrO_2 2～8%および Ta_2O_5 13～19%を含み、かつ SiO_2 と B_2O_3 の合計含有量が14～20%であって、上記各成分の合計含有量が95%以上である光学ガラスIIIをも提供する。

【0034】

この光学ガラスIIIとしては、 La_2O_3 の一部が Gd_2O_3 および／または Y_2O_3 で置換され、 Gd_2O_3 の含有量が0～30重量%および Y_2O_3 の含有量が0～10重量%であり、ガラス転移点 T_g が700℃以下である光学ガラスが好ましい。

【0035】

また、光学ガラスIIIにおいては、 ZnO 0～15重量%を含み、かつ ZnO と B_2O_3 との合計含有量が9重量%以上であるのが好ましい。特に La_2O_3 の一部が Gd_2O_3 および／または Y_2O_3 で置換され、 Gd_2O_3 の含有量が0～30重量%、 Y_2O_3 の含有量が0～10重量%、 ZnO の含有量が0～15重量%、 Nb_2O_5 の含有量が0～3重量%および Li_2O の含有量が0～1重量%であり、ガラス転移点 T_g が700℃以下であるものが好適である。

該光学ガラスIIIにおける範囲の限定理由及び好ましい範囲などは、前記光学ガラスIIにおいて説明したとおりである。

【0036】

本発明の光学製品の製造方法によれば、前述の本発明の光学ガラスを溶解工程、プレス成形工程を経て成形したガラスを、ガラス転移点付近の温度、例えば720℃以下、ガラスによっては700℃以下でアニール処理することにより、レンズ、プリズムなどの光学製品が得られる。

【0037】

また、本発明の光学ガラスを溶解工程、成形工程を経て予備成形したガラスブリフォームを、プレス成形に適した温度（粘度が $10^5 \sim 10^8$ ポアズに相当する温度）、例えば850℃に再加熱して軟化させ、これをプレス成形したガラス

を、ガラス転移点付近の温度、例えば720℃以下、ガラスによっては700℃以下でアニール処理することにより、レンズ、プリズムなどの光学製品が得られる。

【0038】

【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0039】

実施例1～10および比較例1、2

表2および表3に示すガラス組成になるように、原料として炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、酸化物などを用い、各原料粉末をよく混合したのち、白金製坩堝に入れ、1400℃に設定された炉内で溶融し、攪拌、清澄後適当な温度に予熱した鉄製棒に流し込み、T_g近傍の温度で2時間保持したのち、徐冷して光学ガラスを作製した。

【0040】

なお、光学ガラスの特性は、以下に示す方法により測定した。その結果を表2および表3に示す。

(1) 屈折率 [n_d] およびアッペ数 [ν_d]

1時間当たり、30℃の降温速度で冷却した光学ガラスについて測定した。

(2) ガラス転移点 T_g

熱機械分析装置を用いて、昇温速度4℃/分の条件下で測定した。

(3) 液相温度 [L.T.]

50ミリリットルの白金製坩堝にガラスを入れ、蓋を付けて炉内に所定の温度で2時間保持し、冷却後ガラス内部を100倍の顕微鏡で観察し、結晶の有無から、液相温度を決定した。なお、温度は10℃刻みで変化させた。

(4) λ₈₀

10mm厚の研磨サンプルについて、分光透過率を測定した際の透過率80%の波長 (nm) を求めた。

【0041】

【表 2】

表 2

		実 施 例			
		1	2	3	4
ガラス組成 (重量%)	SiO_2	7.3	7.3	7.3	7.3
	B_2O_3	8.4	9.4	7.6	9.4
	GeO_2	0	0	0	0
	$(\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3)$	(15.7)	(16.7)	(14.9)	(16.7)
	$(\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{GeO}_2)$	(15.7)	(16.7)	(14.9)	(16.7)
	ZnO	2.2	5.0	11.0	5.0
	$(\text{B}_2\text{O}_3 + \text{ZnO})$	(10.6)	(14.4)	(18.6)	(14.4)
	La_2O_3	47.8	55.8	41.6	45.8
	Gd_2O_3	10.0	0	10.0	10.0
	Y_2O_3	0	0	0	0
	Yb_2O_3	0	0	0	0
	$(\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3)$	(57.8)	(55.8)	(51.6)	(55.8)
	ZrO_2	5.2	5.2	5.2	7.2
	Ta_2O_5	14.9	15.9	15.9	13.9
	(上 記 合 計)	(95.8)	(98.6)	(98.6)	(98.6)
	Nb_2O_5	0.8	0.8	0.8	1.2
	WO_3	0	0	0	0
	Al_2O_3	2.6	0.4	0.4	0
	Bi_2O_3	0	0	0	0
	BaO	0	0	0	0
	SrO	0	0	0	0
	Li_2O	0.6	0	0	0
	Sb_2O_3	0.2	0.2	0.2	0.2
$\text{ZnO} / (\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3)$		0.140	0.299	0.738	0.299
$(\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3) / (\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3)$		3.682	3.341	3.463	3.341
$(\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5) / (\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3)$		1.331	1.311	1.470	1.335
特性	液相温度 [L. T.] (°C)	1290	1280	1290	1260
	屈折率 [nd]	1.88	1.89	1.90	1.89
	アッペ数 [νd]	40.8	40.8	39.6	40.7
	ガラス転移点 [Tg] (°C)	692	699	689	697
	$\lambda 80$ (nm)	471	450	467	450

特2000-163049

【0042】

【表 3】

表 3

		実 施 例			
		5	6	7	8
ガラス組成 (重量%)	SiO_2	6.7	6.7	7.3	8.3
	B_2O_3	10.8	10.8	8.4	9.2
	GeO_2	0	0	0	0
	$(\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3)$	(17.5)	(17.5)	(15.7)	(17.5)
	$(\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{GeO}_2)$	(17.5)	(17.5)	(15.7)	(17.5)
	ZnO	3.2	4.5	4.5	3.2
	$(\text{B}_2\text{O}_3 + \text{ZnO})$	(14.0)	(15.3)	(12.9)	(12.4)
	La_2O_3	41.2	41.8	37.8	47.2
	Gd_2O_3	10.0	9.6	18.0	10.0
	Y_2O_3	6.0	3.8	0	0
	Yb_2O_3	0	0	0	0
	$(\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3)$	(57.2)	(55.2)	(55.8)	(57.2)
	ZrO_2	5.2	5.2	5.2	4.2
	Ta_2O_5	15.9	15.9	13.9	16.9
	(上 記 合 計)	(99.0)	(98.3)	(95.1)	(99.0)
	Nb_2O_5	0.8	1.3	0	0.8
	WO_3	0	0	1.8	0
	Al_2O_3	0	0	1.9	0
	Bi_2O_3	0	0	1.0	0
	BaO	0	0	0	0
	SrO	0	0	0	0
	Li_2O	0	0.2	0	0
	Sb_2O_3	0.2	0.2	0.2	0.2
	$\text{ZnO} / (\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3)$	0.183	0.257	0.287	0.183
	$(\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3) / (\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3)$	3.269	3.154	3.554	3.269
	$(\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5) / (\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3)$	1.251	1.280	1.217	1.251
特 性	液相温度 [L.T.] (°C)	1260	1250	1290	1270
	屈折率 [nd]	1.88	1.88	1.88	1.88
	アッベ数 [vd]	41.2	40.9	40.5	41.0
	ガラス転移点 [Tg] (°C)	699	672	707	713
	λ_{80} (nm)	443	464	456	450

【0043】

【表4】

表4

		実 施 例		比 較 例	
		9	10	1	2
ガラス組成 (重量%)	SiO ₂	5.9	6.7	9.3	9.8
	B ₂ O ₃	12.6	9.7	8.4	14.7
	GeO ₂	0	1.5	0.5	0
	(SiO ₂ +B ₂ O ₃)	(18.5)	(16.4)	(17.7)	(24.5)
	(SiO ₂ +B ₂ O ₃ +GeO ₂)	(18.5)	(17.9)	(18.2)	(24.5)
	ZnO	0	3.2	0	4.5
	(B ₂ O ₃ +ZnO)	(12.6)	(12.9)	(8.4)	(19.2)
	La ₂ O ₃	41.2	42.5	43.8	36.8
	Gd ₂ O ₃	11.0	10.0	14.0	7.6
	Y ₂ O ₃	5.0	4.0	0	3.8
	Yb ₂ O ₃	2.0	0	0	0
	(La ₂ O ₃ +Gd ₂ O ₃ +Y ₂ O ₃ +Yb ₂ O ₃)	(59.2)	(56.5)	(57.8)	(48.2)
	ZrO ₂	5.4	5.2	5.2	5.2
	Ta ₂ O ₅	15.9	15.9	13.9	15.9
	(上記合計)	(99.0)	(98.7)	(96.1)	(98.3)
	Nb ₂ O ₅	0.6	0.8	0	1.3
	WO ₃	0	0	1.8	0
	Al ₂ O ₃	0	0	1.9	0
	Bi ₂ O ₃	0	0	1.0	0
	BaO	0	0.3	0	0
	SrO	0	0	0	0
	Li ₂ O	0	0	0	0.2
	Sb ₂ O ₃	0.2	0.2	0.2	0.2
ZnO/(SiO ₂ +B ₂ O ₃)		0	0.195	0	0.184
(La ₂ O ₃ +Gd ₂ O ₃ +Y ₂ O ₃ +Yb ₂ O ₃) / (SiO ₂ +B ₂ O ₃)		3.200	3.445	3.266	1.967
(Nb ₂ O ₅ +ZrO ₂ +Ta ₂ O ₅) / (SiO ₂ +B ₂ O ₃)		1.184	1.335	1.079	0.914
特性	液相温度 [L.T.] (°C)	1280	1270	1290	1240
	屈折率 [nd]	1.88	1.88	1.88	1.86
	アッペ数 [νd]	41.2	41.1	40.7	42.3
	ガラス転移点 [Tg] (°C)	708	707	735	690
	λ 80 (nm)	444	460	460	440

【0044】

表2、表3および表4の実施例に示すように、本発明のガラスにおいては、 n_d が1.875以上で、 v_d が39.5以上であると共に、実施例1～6では T_g が700℃以下、実施例7～10では T_g が707～713℃以下であることが分かる。

【0045】

一方、比較例1は、 $(Nb_2O_5 + ZrO_2 + Ta_2O_5) / (SiO_2 + B_2O_3)$ が1.079で1.2未満であり、 T_g が735℃と高い。また、比較例2は、 $(La_2O_3 + Gd_2O_3 + Y_2O_3 + Yb_2O_5) / (SiO_2 + B_2O_3)$ が1.967で3.1未満であり、 n_d が1.86と低い。

【0046】

また、本発明の実施例6で得られた光学ガラスを、850℃の電気炉に5分間保持した結果、十分に軟化した。一方、比較例1で得られた光学ガラスではほとんど軟化が起こらなかった。このことは、本発明の光学ガラスは、従来の光学ガラスに比べて低温で再加熱プレスが可能なことを示している。

【0047】

【発明の効果】

本発明の光学ガラスは、従来の光学ガラスに比べて、低い粘性流動の温度を有する高屈折率、低分散ガラスである。これにより、特別高い温度におけるアニール処理や再加熱プレスが必要でなくなり、安定に生産することが可能である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高屈折率で低分散の光学特性を有すると共に、ガラス転移点が低く、熱処理炉の長期安定稼動が可能な光学ガラスを提供する。

【解決手段】 屈折率 n_d が 1.875 以上で、アッベ数 ν_d が 39.5 以上であり、かつガラス転移点 T_g が 700℃ 以下である光学ガラス、および、 SiO_2 と B_2O_3 との合計含有量に対し、 La_2O_3 と Gd_2O_3 と Y_2O_3 と Yb_2O_3 との合計含有量の割合（重量比）が 2～4 であり、かつ ZrO_2 と Ta_2O_5 と Nb_2O_5 との合計含有量の割合（重量比）が 1～2 である光学ガラス。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000113263]

1. 変更年月日 1990年 8月16日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
氏 名 ホーヤ株式会社